

### Заключение

Электрондефицитное состояние и координационная ненасыщенность атома лития в  $[B(OR)_4]Li$  явились основанием для разработки принципа сольватации комплексных тетраалкилборатов лития электронодонорными соединениями (диалкиламины, диалкиловые эфиры, алифатические спирты). Анализ результатов исследования упруго-

вязкости, тиксотропии гелей, седиментационной устойчивости наполненных композиций и энергетических параметров в зависимости от температуры, химической природы и мольного содержания сольватирующего агента подтверждает, что с помощью сольватации тетраалкилборатов лития можно управлять процессами структурообразования в углеводородных растворах комплексов в широком диапазоне термомеханических деформаций.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2322475 РФ. МПК<sup>8</sup> C09K 8/64. Структурированная жидкость-песконоситель // З.Т. Дмитриева, А.И. Миков, А.И. Шипилов. Заявлено 04.08.2006; Оpubл. 20.04.2008. Бюл. № 11. – 8 с.: ил.
2. Дмитриева З.Т. Жидкости гидравлического разрыва малопроницаемых газо- и нефтенасыщенных пластов // Интервал. – 2003. – № 5 (52). – С. 48–50.
3. Дмитриева З.Т., Хатьков Н.Д. Исследование устойчивости надмолекулярной структуры гелей тетраалкилборатов лития акустооптическим методом // Инженерно-физический журнал. – 2007. – Т. 80. – № 4. – С. 13–19.
4. Дмитриева З.Т. Исследование свойств тетраалкилборатов лития методом термогравиметрического анализа // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – № 1. – С. 111–112.
5. Dmitrieva Z.T. Macrocyclic structures of associated complexes of lithium tetraalkylborates // Russian Chemical Bulletin. International Edition. – 2005. – V. 54. – № 4. – P. 1063–1064.

Поступила 20.03.2009 г.

УДК 678.7:542.943.5

## ОЗОНИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

А.А. Троян, В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова

Томский политехнический университет  
E-mail: aatroyan@sibmail.com

Рассмотрено модифицирование нефтеполимерных смол, полученных каталитической полимеризацией стирольной фракции жидких продуктов пиролиза, с помощью реакции озонирования. Исследовано влияние технологических параметров процесса (температуры, концентрации раствора смолы) на свойства продуктов. Полученные модифицированные смолы обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве пленкообразующих компонентов для лакокрасочных материалов.

### Ключевые слова:

Жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, озон, озонирование, модификация, пленкообразующие материалы.

### Key words:

Liquid pyrolysis products, polymeric petroleum resins, ozone, ozonization, modification, film-forming components.

### Введение

Неотъемлемой частью нефтеперерабатывающей промышленности является процесс пиролиза углеводородного сырья, в результате которого, кроме целевых низкомолекулярных продуктов (этилен, пропилен и бутилены), образуется значительное количество жидких продуктов. Одним из перспективных и наименее затратных направлений в переработке жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с целью получения нефтеполимерных смол (НПС).

Широкое применение НПС обусловлено тем, что они обладают ценными многообразными физическими и химическими свойствами, такими как, способность к пленкообразованию, химическая стойкость, высокая водостойкость, светостой-

кость, теплостойкость, хорошая растворимость в органических растворителях [1].

Наряду с неоспоримыми достоинствами НПС обладают некоторыми недостатками — невысокой адгезией к различным поверхностям и пониженной устойчивостью к окислению кислородом воздуха. Для улучшения эксплуатационных характеристик НПС и расширения области применения необходимо осуществлять их модифицирование.

Одним из наиболее доступных методов модифицирования является метод карбоксилирования, который осуществляется взаимодействием смол с неперелыми карбоновыми кислотами и их ангидридами [2, 3]. Также возможно модифицирование смол кислородом воздуха [4]. Однако эти способы либо являются недостаточно селективными,

либо требуют дополнительных затрат (сложное технологическое оформление), приводят к образованию сточных вод и, как правило, ухудшают цветность пленкообразующих.

Перспективным решением задачи модифицирования НПС является озонирование. Это связано с тем, что озон является более энергичным окислителем, способным с высокой скоростью при низких температурах селективно реагировать с непредельными связями углеводородных фрагментов НПС, в том числе и пространственно затрудненными. Кроме того, использование озона позволяет избежать образования большого количества минеральных отходов, отделение которых от продуктов реакции и утилизация требует больших дополнительных затрат [5, 6].

Модифицирование НПС с помощью озонирования позволит снизить окисляемость смол кислородом воздуха за счет уменьшения количества кратных связей, способно привести к улучшению адгезионных свойств за счет введения кислородсодержащих групп, а формирование в структуре молекул реакционноспособных групп открывает возможности дальнейшей направленной химической модификации и направленного регулирования этого процесса. В этой связи целью настоящей работы было исследование процесса модифицирования нефтеполимерных смол, полученных каталитической полимеризацией стирольной фракции жидких продуктов пиролиза, с помощью реакции озонирования.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования в данной работе являлась НПС, полученная полимеризацией непредельных соединений стирольной фракции (СФ), с температурной областью выкипания 130...190 °С (НПС<sub>сф</sub>). Полимеризацию непредельных соединений СФ проводили в эмалированном реакторе с механическим перемешивающим устройством в присутствии каталитической системы  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$  в мольном соотношении 1:0,33; концентрация  $TiCl_4$  – 2 мас. %, при температуре 80 °С и продолжительности реакции 3 ч. По окончании полимеризации реакционную массу дезактивировали окисью пропилена до значения рН=7 водной вытяжки. После отгонки непрореагировавших углеводородов получили НПС<sub>сф</sub>, характеристики которой приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики НПС<sub>сф</sub>

Характеристики	НПС <sub>сф</sub>
Молекулярная масса, у.е.	580
Температура размягчения по КиШ, °С	91
Бромное число, г Br <sub>2</sub> /100 г	78
Цвет 50 %-го раствора, мг I <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup> KI	240
Адгезия, балл	3
Прочность при изгибе, мм	12
Прочность при ударе, см	<3

Озонирование НПС<sub>сф</sub> проводили в стеклянном реакторе барботажного типа при температуре 5, 20, 60 °С, концентрации раствора 10, 20, 40 мас. %, продолжительности процесса 40 мин. Выбор указанных интервалов концентраций обусловлен тем, что дальнейшее повышение концентрации раствора приводит к увеличению вязкости и затруднению процесса озонирования, а снижение концентрации раствора нецелесообразно по экономическим соображениям. Увеличение температуры озонирования выше 60 °С приводит к снижению растворимости озона в исследуемой смеси [5], а проведение процесса в области отрицательных температур требует специального контура охлаждения. Ранее было показано [7], что увеличение продолжительности реакции приводит к получению нерастворимых продуктов, поэтому в данной работе модифицирование НПС проводили при продолжительности процесса озонирования 40 мин, позволяющей получать растворимые НПС.

Для получения озono-кислородной смеси использовали генератор озона «Озон-10» фирмы «Инко» (г. Томск). Расход кислорода составлял 0,05 с<sup>-1</sup>, концентрация озона в озono-кислородной смеси 2 %. Концентрацию озона определяли йодометрическим методом (погрешность определения составляет 5...10 %). Санитарная норма содержания озона в атмосфере помещения 0,1 мг/м<sup>3</sup>. НПС по токсикологической характеристике относится к 3 классу опасности, который определяется наличием выделения в воздушную среду паров стирола и ксилола. Предельно допустимая концентрация ксилола в воздухе рабочей зоны – 50 мг/м<sup>3</sup>, стирола – 5 мг/м<sup>3</sup>.

Для исследования строения и структурного состава НПС<sub>сф</sub>, т. е. характера и сочетания предельных, непредельных и ароматических структур в их молекулах, использовали методы <sup>1</sup>H ЯМР- и ИК-спектроскопии. <sup>1</sup>H ЯМР-спектры регистрировали на спектрофотометре «AVANCE AV 300» фирмы «Bruker» при рабочей частоте 300 МГц и температуре 25 °С. В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «NI-COLET 5700» в диапазоне длин волн 400...4000 см<sup>-1</sup>.

Адгезию определяли методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78/ИСО 2409, прочность пленок при изгибе определяли с использованием прибора ШГ-1, цвет 50 %-го раствора НПС определяли по йодометрической шкале [8].

### Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены <sup>1</sup>H ЯМР и ИК-спектры НПС<sub>сф</sub>.

По данным <sup>1</sup>H ЯМР-спектра НПС<sub>сф</sub> были определены значения нормализованных интегральных интенсивностей шести основных типов протонов (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что в структуре НПС<sub>сф</sub> содержится значительное количество ароматиче-

ских фрагментов (тип А и С) и олефиновых протонов (тип В). Разветвленность парафиновой цепи — число групп  $\text{CH}_3$  незначительна (тип F). О содержании заместителей в  $\alpha$ -положении к бензольному кольцу можно судить по величине интегральной интенсивности сигнала в диапазоне химических сдвигов 2,0...3,6 м.д., но однозначно определить тип замещения в ароматическом кольце затруднительно. Характер  $^1\text{H}$  ЯМР-спектра НПС<sub>сф</sub> согласуется с данными, полученными с помощью ИК-спектроскопии. Наличие в спектре НПС<sub>сф</sub> сильной полосы поглощения при 2930  $\text{см}^{-1}$  и полосы средней интенсивности при 1450  $\text{см}^{-1}$ , относящихся, соответственно, к валентным и деформационным колебаниям в группах  $\text{CH}_2$ , а также слабой полосы поглощения в области деформационных колебаний в группах  $\text{CH}_3$  (1370  $\text{см}^{-1}$ ) свидетельствуют о незначительной разветвленности углеводородных цепей. Присутствие ароматической группы обнаруживается по полосам поглощения сильной интенсивности (1600  $\text{см}^{-1}$ ). Наличие специфической группы полос в области 1600...2000  $\text{см}^{-1}$  соответствует оборотам группы  $\text{CH}$  в олигомерных блоках полистирольного типа. Малая интенсивность полос поглощения в области деформационных (830...1000  $\text{см}^{-1}$ ) и валентных (1600...1690  $\text{см}^{-1}$ ) колебаний в группах со связью  $-\text{C}=\text{C}$  не позволяют однозначно судить о характере непредельности молекул НПС<sub>сф</sub>.

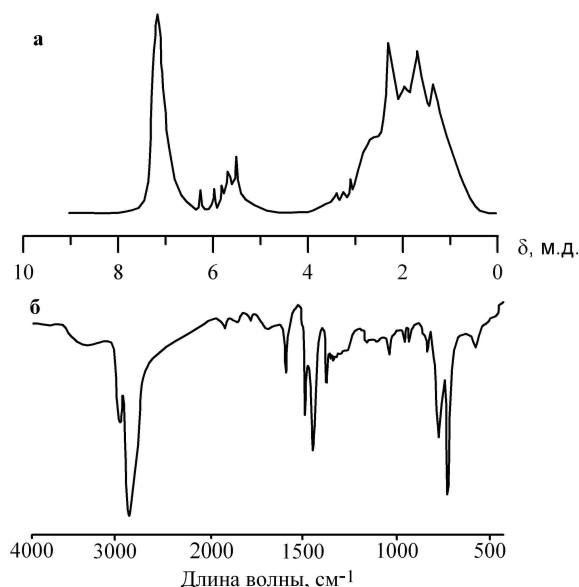
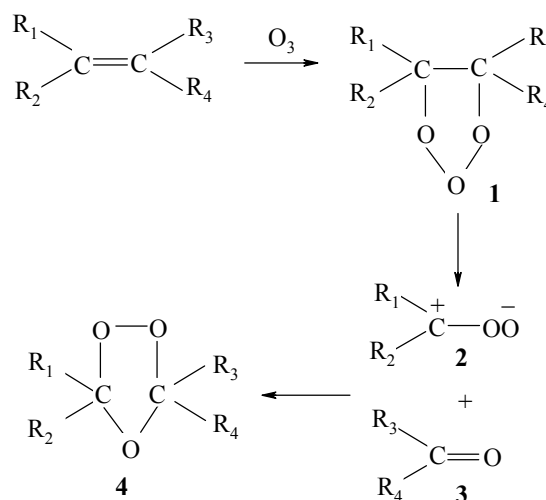


Рис. 1.  $^1\text{H}$  ЯМР (а) и ИК-спектры (б) НПС<sub>сф</sub>

Таблица 2. Значения нормализованных интегральных интенсивностей  $I$  протонов НПС<sub>сф</sub>

Тип протона, $\delta$ (м.д.)	$I$ , %
Ароматические А (6,2...8,0)	23,67
Олефиновые В (4,0...6,2)	6,52
Метильные и метиленовые в $\alpha$ -положении к бензольному кольцу С (2,0...3,6)	35,18
Метиновые парафинов и нафенов D (1,5...2,0)	18,42
Метиленовые парафинов и нафенов Е (1,05...1,5)	10,68
Метильные F (0,5...1,05)	5,53

Наличие в структуре НПС<sub>сф</sub> значительного количества непредельных связей, (бромное число 78 г  $\text{Br}_2/100$  г), позволяет с достаточной точностью предположить, что реакция озона будет направлена именно на взаимодействие с олефиновыми фрагментами, так как константа скорости реакции очень высока ( $k=4\cdot 10^4\text{--}5\cdot 10^5$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ ). Взаимодействие озона с непредельными фрагментами НПС включает ряд последовательных превращений: 1,3-диполярное циклоприсоединение озона к двойным связям с образованием 1,2,3-триоксоланов (1), их распад на карбонильные соединения и карбонилосиды (2, 3), 1,3-диполярное циклоприсоединение промежуточных соединений с образованием 1,2,4-триоксаланов (4) [9, 10]:



Для озонированных НПС<sub>сф</sub> (ОНПС<sub>сф</sub>) были определены физико-химические характеристики (табл. 3).

Таблица 3. Физико-химические характеристики ОНПС<sub>сф</sub>

Характеристики	Конц. р-ра НПС, %	Температура озонирования, °С			НПС <sub>сф</sub>
		5	20	60	
Молекулярная масса, у.е.	10	780	700	650	580
	20	750	600	600	
	40	700	600	600	
Температура размягчения по КиШ, °С	10	134	120	115	91
	20	130	118	108	
	40	115	109	95	
Бромное число, г $\text{Br}_2/100$ г	10	68,6	69,6	71,0	78
	20	70,6	70,8	71,8	
	40	71,0	72,5	73,3	
Активный кислород, %	10	0,37	0,34	0,31	0
	20	0,26	0,22	0,17	
	40	0,18	0,17	0,16	
Цвет 50%-го раствора, мг $\text{I}_2/100$ см $^3$ KI	10	150	175	175	240
	20	150	175	180	
	40	240	240	240	

Полученные результаты позволяют выявить общие закономерности процесса озонирования НПС<sub>сф</sub>. Установлено, что процесс озонирования

сопровождается снижением бромного числа, характеризующего содержание двойных связей, и увеличением активного кислорода (суммы озонидных, пероксидных и гидропероксидных групп). Появление в процессе озонирования полярных групп приводит к увеличению температуры размягчения и увеличению молекулярной массы. Следует также отметить, что озонирование НПС<sub>сф</sub> приводит к улучшению цветности растворов, полученных на основе ОНПС<sub>сф</sub>.

Увеличение концентрации раствора приводит к снижению степени озонирования (уменьшение содержания активного кислорода), увеличению молекулярной массы и температуры размягчения. Увеличение температуры процесса не приводит к существенному изменению степени озонирования и свойств полученных ОНПС.

Состав полученных ОНПС<sub>сф</sub> также исследовали с помощью ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии. На рис. 2 представлен <sup>1</sup>H ЯМР-спектр ОНПС, полученной при концентрации раствора НПС в ксилоле 10 мас. % и температуре процесса 5 °С.

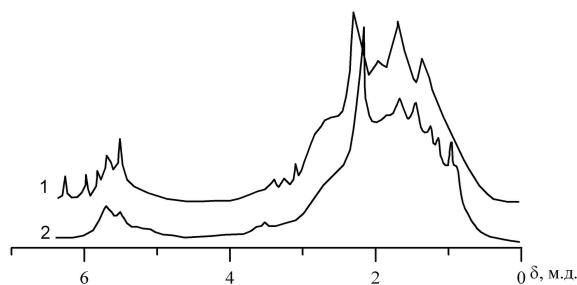


Рис. 2. <sup>1</sup>H ЯМР-спектры: 1) НПС<sub>сф</sub> и 2) ОНПС<sub>сф</sub>

Из полученных <sup>1</sup>H ЯМР-спектров ОНПС, как и для исходных НПС, определяли значения нормализованных интегральных интенсивностей протонов шести типов (табл. 4).

Таблица 4. Значения нормализованных интегральных интенсивностей I НПС<sub>сф</sub>

Тип протона, δ, (м.д.)	Конц. р-ра НПС, %	I, %			НПС <sub>сф</sub>
		ОНПС <sub>сф</sub> , полученные при температуре озонирова- ния, °С			
		5	20	60	
А (6,2...8,0)	10	25,35	27,35	27,32	23,67
	20	24,97	25,64	24,97	
В (4,0...6,2)	10	5,80	6,15	6,07	6,52
	20	6,43	6,33	6,35	
С (2,0...3,6)	10	29,41	28,45	28,10	35,18
	20	28,15	27,78	28,19	
D (1,5...2,0)	10	25,24	23,10	16,61	18,42
	20	25,02	25,82	25,00	
Е (1,05...1,5)	10	7,50	7,95	15,14	10,68
	20	10,33	10,20	10,34	
F (0,5...1,05)	10	6,7	7,00	6,76	5,53
	20	5,10	5,24	5,15	

В спектрах ОНПС<sub>сф</sub> в процессе озонирования происходит уменьшение относительного содержа-

ния олефиновых протонов в области химического сдвига 4,0...6,2 м.д., что свидетельствует о разрушении двойных связей и подтверждается результатами измерения бромного числа. На рис. 3 представлены ИК-спектры образцов ОНПС, полученных при концентрации раствора НПС в ксилоле 10 мас. % и температуре процесса 5 °С.

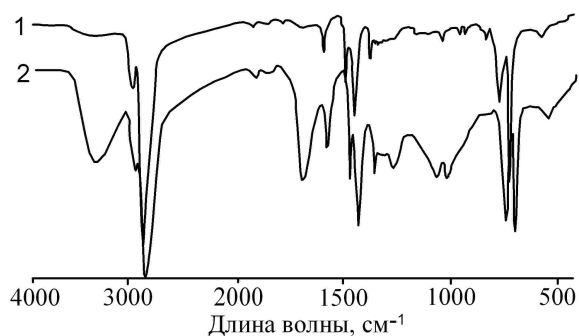


Рис. 3. ИК-спектры: 1) НПС<sub>сф</sub> и 2) ОНПС<sub>сф</sub>

В ИК-спектрах ОНПС<sub>сф</sub> необходимо отметить появление полос поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп (1740...1700 см<sup>-1</sup>) и области 3400...3000 см<sup>-1</sup>, обусловленные колебаниями гидроксильных групп. Также происходит появление полосы поглощения в области 1080 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об образовании озонидных кислородных мостиков.

На основе исходных и озонированных НПС были получены покрытия и исследованы их характеристики, табл. 5.

Таблица 5. Свойства покрытий на основе НПС<sub>сф</sub> и ОНПС<sub>сф</sub>

Характеристики	Конц. р-ра НПС, %	ОНПС <sub>сф</sub> , полученные при температуре озонирования, °С			НПС <sub>сф</sub>
		5	20	60	
Адгезия, балл	10	1	1	1	3
	20	1	1	1	
	40	2	2	2	
Прочность при изгибе, мм	10	4	4	4	12
	20	4	4	4	
	40	4	4	6	

Из результатов, приведенных в табл. 5, видно, что покрытия, полученные на основе ОНПС<sub>сф</sub>, обладают улучшенными адгезионными и эластическими свойствами по сравнению с покрытием на основе исходной НПС<sub>сф</sub>. Следует отметить, что все пленки имеют прозрачную однородную поверхность без посторонних включений.

### Выводы

Исследовано озонирование растворов ароматических нефтеполимерных смол в интервале концентраций 10...40 мас. % и интервале температур 5...60 °С.

Показано, что в процессе озонирования НПС<sub>сф</sub> происходит увеличение содержания активного кислорода, уменьшение величины бромного числа,

характеризующее наличие двойных связей. Молекулярная масса в процессе озонирования в целом изменяется незначительно. Появление полярных групп в структуре НПС<sub>сф</sub> приводит к увеличению температуры размягчения.

С другой стороны, увеличение концентрации раствора НПС приводит к снижению степени озонирования (содержание озонидных групп), уменьшению молекулярной массы и температуры раз-

мягчения. Увеличение температуры процесса не оказывает существенного влияния на степень озонирования, но приводит к снижению молекулярной массы и температуры размягчения.

Следует отметить, что озонированные нефтеполимерные смолы обладают меньшей цветностью, а покрытия на их основе обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве пленкообразующих компонентов для лакокрасочных материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. — М.: Химия, 1999. — 312 с.
2. Ермилова Т.А., Могилевич М.М., Буданов Н.А. Малеинизация нефтеполимерных смол и их композиции с растительными маслами // Лакокрасочные материалы и их применение. — 1991. — № 2. — С. 3–5.
3. Братичак М.М., Ромашко І.С., Політкова Л.Г., Мітіна Н.Е. Нафтополімерні смоли з функціональними групами. Синтез, властивості, застосування // Хім. пром-сть України. — 2006. — № 3. — С. 8–11.
4. Ермилова Т.А. Малеинизированные нефтеполимерные смолы и лакокрасочные материалы на их основе: Дис. ... канд. хим. наук. — Ярославль: НИПИ лакокрасочной промышленности, 1991. — 135 с.
5. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Кинетика и механизм реакции озона с двойными связями // Успехи химии. — 1980. — Т. 49. — № 12. — С. 2344–2376.
6. Григорьев Е.И., Береснев В.В. Использование озона в химии и технологии синтетического каучука // Каучук и резина. — 1999. — № 6. — С. 35–41.
7. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Троян А.А., Фитерер Е.П. Синтез и модификация нефтеполимерных смол // Ползуновский вестник. — 2004. — № 4. — С. 42–49.
8. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. — М.: Высшая школа, 1987. — 264 с.
9. Painter M.K., Hyung-Soo C., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. Crossed ozonide formation in the ozonolysis of styrene // J. Chem. Soc. Perkin trans. — 1986. — Pt. 2. — № 7. — P. 1025–1028.
10. Гайфутдинова Э.К., Береснев В.В. Исследование процесса озонлиза стирола // Ж. приклад. химии. — 1999. — Т. 72. — № 5. — С. 865–867.

Поступила 07.07.2009 г.

УДК 678.71

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ТРУБНЫХ МАРОК

В.С. Станкевич, С.М. Еремкин, Г.В. Несын

ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим», г. Томск

E-mail: svse@niost.ru; ngv@niost.ru

*Представлено описание каталитических систем, используемых для полимеризации и сополимеризации олефинов, в частности, этилена и высших  $\alpha$ -олефинов, для выявления наиболее перспективных вариантов получения полиэтилена трубных марок. Объектом исследования являются катализаторы на основе переходных металлов, в том числе катализаторы Циглера-Натта, хромсодержащие оксидные, металлоценовые и постметаллоценовые катализаторы. Сделан вывод о том, что наиболее перспективными катализаторами для получения полиэтилена трубных марок являются металлоцены.*

#### Ключевые слова:

Каталитические системы, переходные металлы, полимеризация, сополимеризация, линейный полиэтилен,  $\alpha$ -олефины, полиэтиленовые трубы.

#### Key words:

Catalytic systems, transition metals, polymerization, co-polymerization, linear polyethylene,  $\alpha$ -olefins, polyethylene pipes.

#### Введение

В настоящее время в России в эксплуатации находится около 3 млрд м наружных трубопроводов и около 18 млрд м внутримановых трубопроводов. В среднем по России износ систем водоснабжения составляет 58 %, и это приводит к тому, что ежегод-

ные потери по горячей и холодной воде составляют около 90 млрд р. Дальнейшее применение стальных трубопроводов при реконструкции, а тем более в новом строительстве, приведет к неоправданному затратам на этапе строительства и к лавинообразному росту расходов по замене изношенных трубопроводов. Единственный способ избежать